

EUROPEAN PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06239853
 PUBLICATION DATE : 30-08-94

APPLICATION DATE : 17-02-93
 APPLICATION NUMBER : 05028189

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

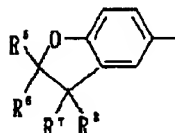
INVENTOR : KIHARA NORIAKI;

INT.CL. : C07D307/79 C07D307/83 C07D311/04
 C07D311/20 C07D311/58

TITLE : PRODUCTION OF DIPHENYL ETHER
 DERIVATIVE



I



II



III

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject compound suitable as a synthetic intermediate for a urea derivative useful for a herbicide by condensing an alkali metal salt of a phenol derivative with a halonitrobenzene substituted at the ortho- or para-position.

CONSTITUTION: A compound of the formula ArOH (Ar is group of formula I, formula II, etc.; R^1 to R^8 are H, lower alkyl or lower alkoxy) is reacted with a halonitrobenzene substituted at the ortho- or para-position in the presence of a strong base (e.g. sodium hydroxide) in a solvent (e.g. xylene) at 80-200°C to give the objective substance of formula III. The reaction solvent after the reaction is readily recoverable and the objective substance is obtained in high purity and inexpensively.
 4-(3,4-Dihydroxy-2-methoxy-2,4,4-trimethyl-7-benzopyranyloxy)nitrobenzene may be cited as the compound of formula III.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-239853

(43) 公開日 平成6年(1994)8月30日

(51) Int. Cl.⁴

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 307/79

307/83

311/04

311/20

311/58

9360-4C

9360-4C

9360-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-28189

(22) 出願日 平成5年(1993)2月17日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区越中二丁目2番5号

(72) 発明者 高橋 克也

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 鈴木 晴彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 木原 則昭

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

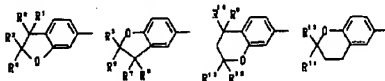
(74) 代理人 弁護士 平木 祐輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ジフェニルエーテル誘導体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 フェノール誘導体の金属塩とオルト位またはパラ位置換のハロニトロベンゼンとの縮合反応において、反応溶媒の回収が容易であり、かつ目的物を高収率*

*で得ることができる、ジフェニルエーテル誘導体の製造方法を開発する。

【構成】 $A r O H$ (式中、 $A r$ は次式

(3)

特開平6-239853

3

位置換またはパラ位置換のハロニトロベンゼンを含む反応系内に好ましくは連続的に供給することにより行われる。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で原料として用いる前記一般式(1)で表される化合物は特公平3-60829号公報に記載されている方法によって合成することができる。そして、この一般式(1)で表される化合物において、R¹：ないしR¹⁴で表される低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などを挙げることができる。また、低級アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基などを挙げることができる。

【0006】オルト位置換またはパラ位置換のハロニトロベンゼンとして具体的には、オルト-フルオロニトロベンゼン、オルト-クロロニトロベンゼン、オルト-ブロモニトロベンゼン、オルト-ヨードニトロベンゼン、パラ-フルオロニトロベンゼン、パラ-クロロニトロベンゼン、パラ-ブロモニトロベンゼン、パラ-ヨードニ

トロベンゼンである。

【0007】本発明において、目的化合物である一般式(II)で表されるジフェニルエーテル誘導体の製造は、一般式(1)で表されるフェノール誘導体のアルカリ金属塩とオルト位置換またはパラ位置換のハロニトロベンゼンとを反応させることによって行われる。さらに、ここで、フェノール誘導体のアルカリ金属塩をオルト位置換またはパラ位置換のハロニトロベンゼンを含む反応系内に連続的に供給して反応させることによって、目的物の収率を著しく高めることができる。ここで用いるアルカリ金属イオンとしてはナトリウムイオン、カリウムイオンであり、一般式(1)で表されるフェノール誘導体と水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、t-ブトキシカリウムなどの塩基との反応で合成することができる。

【0008】ここで用いる塩基の量は一般式(1)のフェノール誘導体1モルに対して1ないし5モルであり、好ましくは1ないし1.5モルである。

【0009】フェノール誘導体のアルカリ金属塩を合成する際の反応溶媒としては、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられ、これらの溶媒を単独あるいは2種以上を混合して用いてもよい。これらの溶媒の使用量は通常一般式(1)の化合物1重量部に対して0.1ないし100重量部、好ましくは20.1ないし200重量部である。フェノール誘導体のアルカリ金属塩とオルト位置換またはパラ位置換のハロニトロベンゼンとの縮合反応に用いる溶媒はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、プロモベンゼンなど

4

のハロゲン化芳香族炭化水素、ニトロベンゼンなど反応に不活性な溶媒を挙げることができる。これらの溶媒の使用量は通常オルト位またはパラ位置換のハロニトロベンゼンの1重量部に対して0.1ないし50重量部好ましくは0.1ないし10重量部である。

【0010】フェノール誘導体と塩基との反応における温度は通常0℃ないし200℃、好ましくは20℃ないし150℃であり、時間は0.1ないし10時間、好ましくは0.5ないし8時間である。フェノール誘導体のアルカリ金属塩とオルト位置換またはパラ位置換のハロニトロベンゼンとの反応における温度は通常80℃ないし200℃、好ましくは100℃ないし160℃であり、フェノール誘導体の金属塩を反応系内に供給するに要する時間は0.5ないし10時間、好ましくは1ないし6時間であり、供給後の反応時間は1ないし40時間、好ましくは3ないし20時間である。

【0011】更に、上述したように、反応終了後、例えば、溶媒抽出、晶析など通常用いられる一般的な分離方法を採用することによって、目的物(II)を得ることができる。更に必要に応じて再結晶して精製することによって、より高純度の(II)を得ることができる。

【発明の効果】本発明によれば、反応終了後の反応溶媒の回収が容易であり、かつ目的生成物を高収率で得ることができるものであって、ジフェニルエーテル誘導体を工業的規模においても安価に製造することができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例によりその技術的範囲が限定されるものではない。

(実施例1)

4-(3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニルオキシ)ニトロベンゼンの製法
冷却器、ディンシュターク管、温度計を備えた200ml丸底フラスコに3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニル44.4g(0.2モル)、キシレン7gを入れ、攪拌しながら110-120℃に加熱した。次に水酸化カリウム(純度約85%)13.2gの50%水溶液を約1時間かけて滴下し、同時に水を系外に放ぎだした。加熱は水の留出がなくなるまで行った。冷却器、温度計を備えた200ml丸底フラスコにパラ-クロロニトロベンゼン31.5g(0.2モル)、キシレン7gを入れ、攪拌しながら140℃に加熱した。次に上記のようにして合成したフェノール誘導体のカリウム塩のキシレン溶液を2.5時間かけて連続的に滴下した。滴下後、さらに140℃にて10時間反応した。冷却後、反応混合物を水洗し、油水分離後のキシレン層を減圧濃縮した。この場合、溶剤のキシレンは容易に回収できた。得られた粗結晶をメタノール/キシレン(重量比2/1)から再結晶して、目的物の淡黄色結晶75.5gを得た(収率87%)。

【0013】(実施例2)

(5)

特開平6-239853

7

4-(3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニルオキシ)ニトロベンゼンの製法

冷却器、ディーンシュターク管、温度計を備えた200ml丸底フラスコに3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニール44.4g(0.2モル)、パラクロロニトロベンゼン31.5g(0.2モル)、水酸化カリウム(純度約85%)13.2g(0.2モル)、トルエン200mlを一括して仕込、煮沸下、9時間反応を行った。冷却後、反応混合物を水洗し、油水分離後のトルエン層を減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール/トルエン(重量比2/1)から再結晶して、目的物の淡黄色結晶31.2gを得た(収率36%)。

【0017】(比較例2)

4-(3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニルオキシ)ニトロベンゼンの製法

比較例1において、水酸化カリウムに代えて無水炭酸カリウム27.6g(0.2モル)、トルエンに代えてキシレン200mlを用いた以外は比較例1と同様に反応を行った。キシレン層濃縮後の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて、分離、精製して目的物の淡黄色結晶23.4gを得た(収率27%)。

8

【0018】(比較例3)

4-(3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニルオキシ)ニトロベンゼンの製法

冷却器、温度計を備えた200ml丸底フラスコに3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニール44.4g(0.2モル)、パラクロロニトロベンゼン31.5g(0.2モル)、水酸化カリウム(純度約85%)13.2g(0.2モル)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム6.2g(10モル)、トルエン45ml、水45mlを一括して仕込、煮沸下、9時間反応を行った。冷却後、反応混合物を水洗し、油水分離後のトルエン層を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて、分離、精製して目的物の淡黄色結晶9.5gを得た(収率11%)。

【0019】(比較例4~6)

4-(3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2,4,4-トリメチル-7-ベンゾピラニルオキシ)ニトロベンゼンの製法

比較例3において、ヨウ化テトラブチルアンモニウムに代えて表2に示す触媒を用いた以外は比較例3と同様に反応を行った。目的物の収率を表3に示す。

【表3】

比較例	触媒	収率(%)
4	$\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Et}_3\text{Br}^-$	3
5	$\text{PhN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	2
6	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	11